

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

German Patent Office

Published Patent Specification

DE 195 23 637 A1

(51) Int. Class:

C 23 F 15/00

C 23 C 14/22

C 23 C 14/06

C 23 C 16/30

H 01 M 8/02

H 01 M 8/14

H 01 M 4/88

(21) File Number 195 23 637.8

(22) Date of application: 29.6.95

(43) Disclosure date: 4.7.96

(30) Inner priority: (32) (33) (31)

27.12.94 DE 44 46 839.3

(71) Applicant:

MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen

GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

(72) Inventor:

Dr. Dipl.-Chem. Felix Nitschké, 81371 Munich, DE

Dr. Dipl.-Phys. Jörg Wind, 85757 Karlsfeld, DE

Dr. Dipl. Chem. Meinhard Meyer, 81739, Munich, DE

(56) Response:

DE 40 30 943 A1

GB 22 34 530

US 42 97 150

Application for examination submitted as per Article 44 of PatG.

(54) A corrosion protection coating for applications in carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures and a process for manufacturing same, and an anode plate provided with corrosion protection coating for a molten carbonate fuel cell.

(57) Corrosion protection coatings for applications in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures, in particular as corrosion protection coatings for current-carrying components of molten carbonate fuel cells such as anode current collectors or bipolar plates and a process for manufacturing them are described here, a thin layer of a non-diffusing material being formed on a substrate (1) as a diffusion barrier layer (2) and, on the diffusion barrier layer (2), a thin layer of a corrosion-resistant material. The diffusion barrier layer (2) is between 0.2µm and 6µm thick, preferably 0.5µm to 3µm thick, and the corrosion protection layer (3) is between 0.2µm and 10µm, preferably between 0.5µm and 5µm thick. Alternatively, a single thin layer of a corrosion-resistant, stainless material can be formed as a corrosion protection and

diffusion barrier layer with a thickness between $0.2\mu\text{m}$ and $10\mu\text{m}$, preferably between $0.5\mu\text{m}$ and $5\mu\text{m}$.

The following details have been taken from documentation submitted by the applicant.

Description

This invention generally concerns a corrosion protection coating for use in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures and a process for manufacturing it as well as a current-carrying component provided with a corrosion protection coating for a molten carbonate fuel cell such as, in particular, an anode current collector or a bipolar plate of a molten carbonate fuel cell.

In the anode space of a molten carbonate fuel cell conditions exist (a carburizing atmosphere and a low partial oxygen pressure as well the presence of lithium and potassium carbonate melts) which lead to a rapid corrosion of precious metal components envisaged in molten carbonate fuel cells. This corrosion is considerably accelerated by the high temperatures present during operation of the molten carbonate fuel cells. The reasons for this can be seen in the fact that the oxide layers formed in the carburizing atmosphere, in contradistinction to those which are formed in an oxidising atmosphere, are not dense and stable and, therefore, are unable to protect the high-alloyed stainless steel. Steels containing aluminium which are frequently preferred for aluminizing of steels makes them unsuitable for current-carrying parts used in molten carbonate fuel cells, that is in particular for anode current collectors or bipolar plates due to the very high electric resistance of the oxide layers which are formed.

Another problem is posed by the creeping of molten salts of the electrolyte on such metallic components. This creeping is one of the loss mechanisms of electrolyte and has a life-limiting effect. In addition, creeping promotes contamination of a split gas reaction catalyst envisaged for the operation of the molten carbonate fuel cells and makes it impossible to use direct, internal reforming which would be particularly of advantage from the point of view of energy.

Corrosion in stainless steel components as well as the creeping of molten salts on metallic components in the anode space of molten carbonate fuel cells have so far been prevented by coating the stainless steel plates with nickel. Nickel is inert in the atmosphere contained in the anode space and is not wetted by the melt. Flat components

are coated with nickel, for example by plating, and three-dimensional components by galvanic coating. However, unsolved or unsolvable difficulties occur here as well. For example, large-area, nickel-plated plates more than 0.5 m wide are hardly available world-wide because rolling mills must possess high technology facilities for roll bonding cladding of such wide strips. Parts galvanically coated with nickel generally suffer from the problem of porous coating.. Galvanically applied nickel must be at least 50 µm thick at the thinnest point to prevent pores. In the case of three-dimensional pores, such as a current collector used on the anode side, a thickness ratio of 2:1 from the thickest to the thinnest point can be achieved in a favourable case. In order to prevent, with such a thickness ratio, the occurrence of spots thinner than 50 µm, approx. 2.5 kg of nickel are required for one square meter of current collector surface. This is equivalent to 1000 tons of nickel being required for a targeted production of 400 MW/amp molten carbonate fuel cells. Demand for such large quantities of nickel adversely affects the economy of molten carbonate fuel cell production, particularly with steeply rising nickel prices. This applies especially to galvanic nickel plating of current collectors for which sulphamate nickel low in sulphur is required. Furthermore, it is difficult to maintain narrow tolerances on large surfaces when applying thick galvanic nickel coating for example on a cell face which is currently something like half a square meter in size.

Finally, the galvanic application of nickel layers on a large scale becomes increasingly problematic or uneconomic on account of the resultant contamination of the environment and the consequent legislation imposed by the authorities.

Basically, the thinnest unbroken layer which can be produced to provide corrosion protection and efficient as a creep barrier is sufficient provided it is inert under the given conditions and has adequate electric conductivity for fuel cell operation. However, the diffusion rate at the operating temperatures of the molten carbonate fuel cells of between 600 and 700°C is so high that nickel layers at least 50µm thick are required to achieve the aimed at service life of 40,000 hours.

The task of the invention is therefore to produce a corrosion protection coating for use in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures, in particular for a current-carrying component such as an anode current collector or a bipolar plate of a molten carbonate fuel cell and a process of manufacturing it, which will achieve a sufficiently long service life with a small amount of coating material used.

This task is solved according to this invention by the fact that a thin layer of a non-diffusing material is formed as a diffusion barrier layer on the substrate which is to be coated and that a thin layer of a corrosion-resistant material is formed as a corrosion protection layer on the diffusion barrier layer.

According to an alternative solution of the task, a single thin layer of a corrosion-resistant, stainless material can be formed as a corrosion protection and diffusion barrier layer on the substrate.

Further advantageous versions of the invention are described in the sub-claims.

Examples of versions of the invention are explained with reference to the drawing below.

The Figure shows a pattern of a section view of a substrate provided with a corrosion protection coating according to the invention.

1 in the Figure indicates a substrate over which a corrosion protection coating is applied, consisting of a diffusion barrier coating 2 and a corrosion protection coating 3, the corrosion protection coating 3 being also able to act as a creep barrier. The substrate 1 can generally be a component which is exposed to a reducing, carburizing atmosphere at high temperatures. In particular, the substrate 1 can be a component of stainless steel, used in the anode compartment of molten carbonate fuel cells, that is, in particular, the anode current collector or the bipolar plate. Particularly the anode side of the bipolar plate is suitable for coating according to the invention.

According to the first example of the invention, a diffusion barrier coating 2 of TiN is applied to a substrate 1 of stainless steel. A nickel coating is applied as a corrosion protection coating 3 is applied over the diffusion barrier coating 2. Both the diffusion

in this example of the invention the diffusion barrier layer 2 is 0.5 to 3 μm thick and the corrosion protection layer 0.5 to 5 μm thick. The diffusion barrier layer 2 as well as the corrosion protection layer 3 are applied to substrate 1 by a thin coating technique process. The process can be a spatter, an arc method, vaporizing, ion plating, CVD or any similar method. Both layers can be deposited on the substrate 1 by the same process or different processes. Particularly good adhesion of the layers is achieved when they are formed at a temperature increased to approximately between 400°C and 700°C. However, satisfactory adhesion of the layers on the substrate can be achieved even when they are formed without additional heating. To adapt the plasmas or the material flowing in the plasma to the component which is to be coated with a view to achieving a layer of uniform thickness, appropriate magnetic and/or electrical fields can be produced during the formation of the layers by means of additional permanent or coil magnets and/or additional electrodes provided in the coating device.

According to other versions of the invention, materials other than nickel can also be used for the corrosion protection layer 3, such as Au, Cu, Pt, Ru or Pd which are inert in the atmosphere under consideration. CrN, ZrN, TiCN or a similar material can be used for the diffusion barrier layer 2, as an alternative to TiN. These layers can also be formed by one of the abovementioned thin coating technique processes.

According to another version of the invention, a single thin layer of a material can be formed on the substrate which is at the same time resistant to corrosion and stainless as a corrosion protection and a diffusion barrier layer with a thickness between 0.2 to 10 μm , preferably between 0.5 and 5 μm , from TiN, CrN, TiNi or similar. This layer can also be formed by a thin layer technique process.

The diffusion barrier layer 2 envisaged in conjunction with a separate corrosion protection layer 3 as well as the single thin corrosion protection and diffusion barrier layer can be formed by chrome oxide according to another version of the invention. This chrome oxide layer can be produced by annealing a substrate consisting of stainless steel containing chromium in an atmosphere containing oxygen at 800 to 1000°C. Here, the oxygen content is set to a suitable value. Due to the high affinity to oxygen of chromium,

a mainly dense chromium oxide forms in annealing, which presents an excellent barrier layer. According to another example of the invention, a current-carrying component provided with a corrosion protection coating for a molten carbonate fuel cell such as an anode current collector or a bipolar plate where a diffusion barrier layer 2 of TiN with a thickness from 0.2 to 10 μm preferably from 0.5 μm to 3 μm is formed on a substrate 1 of stainless steel. A corrosion protection layer 3 of nickel with a thickness of 0.2 to 10 μm , preferably 0.5 to 5 μm , is applied to the diffusion barrier layer 2. The layers are formed by a thin coating technique process such as spatter, an arc process, vaporizing, ion plating, CVD or a similar method. In order to achieve a dense, well adhering layer, the coating process is preferably carried out at high substrate temperatures, approximately between 400 and 700°C. However, satisfactory adhesion of the layers on the substrate can be achieved even when they are formed without additional heating. To adapt the plasmas or material flowing in the plasma to the component which is to be coated with a view to achieving a layer of uniform thickness, appropriate magnetic and/or electrical fields can be produced during the formation of the layers by means of additional permanent or coil magnets and/or additional electrodes provided in the coating device.

CrN, ZrN, TiNi or TiCN can be used as alternatives for TiN for the diffusion barrier layer 2. Moreover, the diffusion barrier layer 2 can also be formed by chromium oxide applied by annealing stainless steel plate containing chromium in an atmosphere containing oxygen, at 800 to 1000°C.

Au, Cu, Pt, Ru or Pd can also be used for the corrosion protection layer, instead of nickel.

Claims

1. A process for producing a corrosion protection layer for use in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures in which the corrosion protection coating is formed on a substrate, **characterized by the fact** that a thin layer of a non-diffusing material is formed on the substrate (1) as a diffusion barrier layer (2) and that a thin layer of a corrosion-resistant material is formed as a corrosion protection layer (3) on the diffusion barrier layer (2).
2. A process according to Claim 1, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is formed to a thickness of between 0.2 µm and 10µm.
3. A process according to Claim 1, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is formed to a thickness of between 0.5 µm and 5 µm.
4. A process according to Claims 1, 2 or 3, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) is formed to a thickness of between 0.2 µm and 6µm.
5. A process according to Claims 1, 2 or 3, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) is formed to a thickness of between 0.5µm and 3µm.
6. A process according to the pre-characterising definition of Claim 1, characterised by the fact that a single thin layer of a corrosion-resistant, stainless material is formed on the substrate (1) as a corrosion protection layer and diffusion barrier layer (3) to a thickness of between 0.2 µm and 10 µm, preferably between 0.5µm and 5µm.
7. A process according to one of the Claims 1 to 6, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) and/or the diffusion barrier layer (2) is formed in a thin coating process.

8. A process according to Claim 7, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) and/or the diffusion barrier layer (2) is formed by spatter, an arc process (arc vaporisation, arc bonding spattering), vapour deposition, ion plating or a CVD process.
9. A process according to Claim 7 or 8, characterised by the fact that the layer is formed at an increased substrate temperature.
10. A process according to Claim 9, characterised by the fact that the layer is formed at a temperature between 200°C and 900°C.
11. A process according to Claim 9, characterised by the fact that the layer is formed at a temperature between 400°C and 700°C.
12. A process according to Claim 7 or 8, characterised by the fact that the layer is formed without additional heating.
13. A process according to one of the Claims 7 to 12, characterised by the fact that magnetic and/or electric fields are generated to adapt the plasma to the component which is to be coated when forming the layer, by means of additional permanent or coil magnets or additional electrodes.
14. A process according to one of the Claims 1 to 13, characterised by the fact that the substrate (1) is made of a high-alloyed stainless steel.
15. A process according to one of the Claims 1 to 14, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is formed of nickel.

16. A process according to one of the Claims 1 to 14, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is formed of Au, Cu, Pt, Ru or Pd.
17. A process according to one of the Claims 6 to 14, characterised by the fact that the only corrosion protection and diffusion barrier layer (3) is formed of TiN or CrN.
18. A process according to one of the Claims 1 to 5 or 7 to 17, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) is formed of TiN.
19. A process according to one of the Claims 1 to 5 or 7 to 17, characterised by the fact that diffusion barrier layer (2) is formed of CrN, ZrN, TiNi or TiCN.
20. A process according to one of the Claims 1 to 17, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) or the single corrosion protection and diffusion barrier layer (3) is formed of chromium oxide.
21. A process according to Claim 20, characterised by the fact that the layer is formed in an atmosphere containing oxygen by annealing the substrate which consists of stainless steel containing chromium.
22. A process according to Claim 21, characterised by the fact that annealing is carried out at a temperature between 800°C and 1000°C.
23. A corrosion protection coating for application in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures, the corrosion protection coating being formed on a substrate, characterised by the fact that a thin layer of a non-diffusible material is envisaged as a diffusion barrier layer (2) on the substrate (1) and a thin layer of a corrosion-resistant material is envisaged as a corrosion protection layer (3) on the diffusion barrier layer (2).

24. A corrosion protection coating according to Claim 23, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) has a thickness between 0.2µm and 10µm.
25. A corrosion protection coating according to Claim 23, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) has a thickness between 0.5µm and 5µm.
26. A corrosion protection coating according to Claims 23, 24 or 25, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) has a thickness between 0.2µm and 6µm.
27. A corrosion protection coating according to Claims 23, 24 or 25, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) has a thickness between 0.2µm and 3µm.
28. A corrosion protection coating for applications in a carburizing (reducing) atmosphere at high temperatures, the corrosion protection coating being formed on a substrate, characterised by the fact that a single thin layer of a corrosion-resistant, stainless material is envisaged on the substrate (1) as a corrosion protection and diffusion barrier layer (3) with a thickness of between 0.2 and 10µm, preferably between 0.2µm and 5µm.
29. A corrosion protection coating according to one of the Claims 23 to 28, characterised by the fact that the substrate (1) consists of high-alloyed stainless steel.
30. A corrosion protection coating according to one of the Claims 23 to 27 or 29, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is of nickel.
31. A corrosion protection coating according to one of the Claims 23 to 27 or 29, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is of Au, Cu, Pt, Ru or Pd.

32. A corrosion protection coating according to Claim 28 or 29, characterised by the fact that the single corrosion protection and diffusion barrier layer (3) is of TiN or CrN.
33. A corrosion protection coating according to Claim 28 or 29, characterised by the fact that the single corrosion protection and diffusion barrier layer (3) is of chromium oxide.
34. A corrosion protection coating according to one of the Claims 23 to 27 or 29 to 31, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) consists of TiN.
35. A corrosion protection coating according to one of the Claims 23 to 27 or 29 to 31, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) consists of CrN, ZrN, TiNi or TiCN or of chromium oxide.
36. A current-carrying component for a molten carbonate fuel cell, in particular an anode current collector or a bipolar plate with a substrate (1) of stainless steel and a corrosion protection coating envisaged on it, characterised by the fact that a thin layer of a non-diffusing material as a diffusion barrier layer (2) is envisaged on the substrate (1) and a thin layer of a corrosion-resistant material as a corrosion protection layer (3) is envisaged on the diffusion barrier layer (2).
37. A current-carrying component according to Claim 36, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is between 0.2 and 10 μm thick.
38. A current-carrying component according to Claim 36, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is between 0.5 and 5 μm thick.
39. A current-carrying component according to Claims 36, 37 or 38, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) is between 0.2 and 6 μm thick.

40. A current-carrying component according to Claims 36, 37 or 38, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) is between 0.5 and 3 μm thick.

41. A current-carrying component for a molten carbonate fuel cell, in particular an anode current collector or a bipolar plate, with a substrate (1) of stainless steel and a corrosion protection coating envisaged on the substrate, characterised by the fact that a single, thin layer of a corrosion resistant, stainless material is envisaged on the substrate (1) as a corrosion protection and diffusion barrier layer (3), between 0.2 and 10 μm , preferably between 0.5 and 5 μm thick.

42. A current-carrying component according to one of the Claims 36 to 40, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) is of nickel.

43. A current-carrying component according to one of the Claims 36 to 40, characterised by the fact that the corrosion protection layer (3) consists of Au, Cu, Pt, Ru or Pd.

44. A current-carrying component according to Claim 41, characterised by the fact that the only corrosion protection and diffusion barrier layer (3) consists of TiN, CrN or a chromium oxide.

45. A current-carrying component according to one of the Claims 36 to 40, 42 or 43, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) consists of TiN.

46. A current-carrying component according to one of the Claims 36 to 40, 42 or 43, characterised by the fact that the diffusion barrier layer (2) consists of CrN, ZrN, TiNi or TiCN or of chromium oxide.

See also one page of drawings.

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 195 23 637 A1

⑯ Int. Cl. 6:
C 23 F 15/00
C 23 C 14/22
C 23 C 14/06
C 23 C 16/30
H 01 M 8/02
H 01 M 8/14
H 01 M 4/88

⑯ Aktenzeichen: 195 23 637.8
⑯ Anmeldetag: 29. 6. 95
⑯ Offenlegungstag: 4. 7. 98

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
27.12.94 DE 44 48 839.3

⑯ Anmelder:
MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen
GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

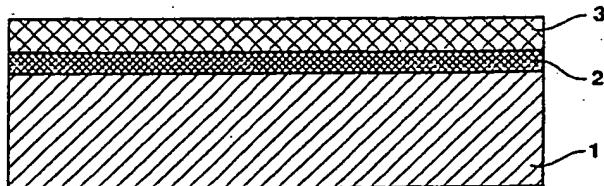
⑯ Erfinder:
Nitschké, Felix, Dipl.-Chem. Dr., 81371 München,
DE; Wind, Jörg, Dipl.-Phys. Dr., 85757 Karlsfeld, DE;
Meyer, Meinhard, Dipl.-Chem. Dr., 81739 München,
DE

⑯ Entgegenhaltungen:
DE 40 30 943 A1
GB 22 34 530
US 42 97 150

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen und Verfahren zur Herstellung einer solchen, sowie mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehenes Anodenblech für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle

⑯ Es werden Korrosionsschutzbeschichtungen für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, insbesondere als Korrosionsschutzbeschichtung für stromführende Teile von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen, wie Anodenstromkollektoren oder Bipolarplatten sowie Verfahren zur Herstellung davon beschrieben, wobei auf einem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nichtdiffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht (2) und auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) gebildet wird. Die Diffusionssperrschicht (2) hat eine Dicke von 0,2 µm bis 6 µm, vorzugsweise von 0,5 µm bis 3 µm, und die Korrosionsschutzschicht (3) hat eine Dicke von 0,2 µm bis 10 µm, vorzugsweise von 0,5 µm bis 5 µm. Alternativ kann auf dem Substrat eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen, nichtrostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht mit einer Dicke von 0,2 µm bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 5 µm gebildet sein.



DE 195 23 637 A1

DE 195 23 637 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein eine Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen, sowie ein mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehenes stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, wie insbesondere einen Anodenstromkollektor oder eine Bipolarplatte einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle.

Im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle herrschen Bedingungen – aufkohlende Atmosphäre und niedriger Sauerstoffpartialdruck sowie Anwesenheit von Lithium- und Kaliumkarbonatschmelzen – welche zu einer raschen Korrosion von in den Schmelzkarbonatbrennstoffzellen vorgesehenen Edelstahlkomponenten führen. Diese Korrosion wird durch die beim Betrieb von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen herrschenden hohen Temperaturen wesentlich beschleunigt. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die in der aufkohlenden Atmosphäre gebildeten Oxidschichten, im Gegensatz zu solchen, die in einer oxidierenden Atmosphäre gebildet werden, nicht dicht und stabil sind und daher den verwendeten hochlegierten Edelstahl nicht zu schützen vermögen. Die oft gewählte Verwendung von aluminiumhaltigen Stählen oder das Aluminieren der Stähle verbietet sich für die in Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendeten stromführenden Teile, also insbesondere Anodenstromkollektoren oder Bipolarplatten, wegen des sehr hohen elektrischen Widerstands der entstehenden Oxidschichten.

Ein weiteres Problem besteht in einem Kriechen der geschmolzenen Salze des Elektrolyten auf solchen metallischen Bauteilen. Dieses Kriechen ist einer der Verlustmechanismen des Elektrolyten und wirkt daher lebensdauerbegrenzend. Zudem begünstigt das Kriechen die Kontamination eines für den Betrieb der Schmelzkarbonatbrennstoffzellen vorgesehenen Spaltgasreaktionskatalysators und macht dadurch den Einsatz einer direkten internen Reformierung unmöglich, die energetisch besonders vorteilhaft wäre.

Bisher wurden die Korrosion der Edelstahlkomponenten wie auch das Kriechen der geschmolzenen Salze auf den metallischen Bauteilen im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen durch eine Beschichtung der Edelstahlbleche durch Nickel verhindert. Nickel ist in der im Anodenraum enthaltenen Atmosphäre inert und wird von der Schmelze nicht benetzt. Das Beschichten der Bauteile mit Nickel geschieht bei flachen Komponenten z. B. durch Plattieren und bei Bauteilen mit einer dreidimensionalen Oberfläche durch galvanisches Beschichten. Jedoch auch hier treten bisher nicht gelöste bzw. nicht lösbar Schwierigkeiten auf. So sind großflächige nickelplattierte Bleche mit einer Breite von mehr als 0,5 m weltweit kaum verfügbar, da das Walzplattieren von solchen breiten Bändern hohe Anforderungen an das Walzwerk stellt. Galvanisch vernickelte Teile zeigen allgemein das Problem, daß die gebildete Schicht Poren aufweist. Um Poren zu verhindern, muß galvanisch aufgebrachtes Nickel an der dünnsten Stelle mindestens 50 µm dick sein. Bei Bauteilen mit einer dreidimensionalen Form, wie einem anodenseitig verwendeten Stromkollektor kann günstigstenfalls ein Dickenverhältnis von 2:1 von der dicksten zur dünnsten Stelle erreicht werden. Um bei einem solchen Dickenverhältnis Stellen mit einer geringeren Dicke als 50 µm auszuschließen, beträgt der Nickelbedarf für einen Qua-

dratmeter Stromkollektorfläche etwa 2,5 Kilogramm. Dies bedeutet einen Bedarf von 1.000 to Nickel für eine angestrebte Produktion von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen von 400 MW/a. Solche große benötigte Mengen an Nickel beeinträchtigen die Wirtschaftlichkeit der Schmelzkarbonatbrennstoffzellenproduktion, insbesondere bei Ansteigen der stark schwankenden Nickelpreise. Dies gilt insbesondere für die galvanische VERNICKElung der Stromkollektoren, für das schwefelarmes Sulfatnickel erforderlich ist. Weiterhin ist es schwierig, bei größeren Flächen, wie bei der derzeit bei einem halben Quadratmeter liegenden Zellenfläche, beim Aufbringen dicker galvanischer Nickel schichten enge Toleranzen einzuhalten.

Schließlich ist das galvanische Herstellen von Nickel-schichten im großen Maßstab durch die damit verbundene Umweltbelastung und die sich daraus ergebenden behördlichen Auflagen zunehmend problematisch bzw. unwirtschaftlich.

Grundsätzlich ist die dünnste erreichbare geschlossene Schicht für den Korrosionsschutz und als Kriechsperrre ausreichend, sofern sie unter den gegebenen Bedingungen inert ist und weiterhin die für den Brennstoffzellenbetrieb erforderliche ausreichende elektrische Leitfähigkeit hat. Bei den Betriebstemperaturen von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen von 600 bis 700°C ist die Diffusionsrate jedoch so hoch, daß Nickelschichten von mindestens 50 µm Dicke erforderlich sind, um die angestrebte Lebensdauer von 40.000 Stunden zu erreichen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es somit, eine Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, insbesondere eines stromführenden Bauteils wie eines Anodenstromkollektors oder einer Bipolarplatte einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle und ein Verfahren zur Herstellung davon anzugeben, bei denen mit einer geringen Menge an verbrauchtem Beschichtungsmaterial eine ausreichend hohe Lebensdauer erreicht wird.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß auf dem zu beschichtenden Substrat eine dünne Schicht eines nicht diffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht gebildet wird, und daß auf der Diffusionssperrschicht eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen Materials als Korrosionsschutzschicht gebildet wird.

Gemäß einer alternativen Lösung der gestellten Aufgabe kann auf dem Substrat eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen, nicht rostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht gebildet werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

Die Figur zeigt schematisiert eine Querschnittsansicht eines mit einer Korrosionsschutzbeschichtung gemäß der Erfindung versehenen Substrats.

In der Figur bedeutet das Bezeichnungszeichen 1 ein Substrat, auf dem eine Korrosionsschutzbeschichtung aufgebracht ist, die aus einer Diffusionssperrschicht 2 und einer Korrosionsschutzschicht 3 besteht, wobei die Korrosionsschutzschicht 3 zugleich auch als Kriechbarriere wirken kann. Das Substrat 1 kann allgemein ein Bauteil sein, das einer reduzierenden, aufkohlenden Atmosphäre bei hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Insbesondere kann das Substrat 1 ein aus Edelstahl bestehendes, im

Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendetes Bauteil sein, also insbesondere der Anodenstromkollektor oder die Bipolarplatte. Für die erfundungsgemäße Beschichtung kommt insbesondere die Anodenseite der Bipolarplatte in Frage.

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung ist auf einem Substrat 1 aus Edelstahl eine Diffusionssperrsicht 2 aus TiN aufgebracht. Über der Diffusionssperrsicht 2 ist eine Nickelschicht als Korrosionsschutzschicht 3 aufgebracht. Die Diffusionssperrsicht 2 und die Korrosionsschutzschicht 3 haben jeweils eine Dicke von wenigen Mikrometern, bei diesem Ausführungsbeispiel haben die Diffusionssperrsicht 2 eine Dicke von 0,5 bis 3 µm und die Korrosionsschutzschicht 3 eine Dicke von 0,5 bis 5 µm. Sowohl die Diffusionssperrsicht 2 als auch die Korrosionsschutzschicht 3 sind durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik auf das Substrat 1 aufgebracht. Als Verfahren kann Sputtern, ein Arc-Verfahren, Bedampfen, Ion-Plating, CVD oder ein ähnliches Verfahren verwendet werden. Beide Schichten können durch das gleiche Verfahren oder durch verschiedene Verfahren auf dem Substrat 1 abgeschieden werden. Eine besonders gute Haftung der Schichten wird erreicht, wenn diese bei erhöhten Substrattemperaturen, etwa bei 400°C bis 700°C gebildet werden. Jedoch auch bei einer Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung lässt sich bereits eine zufriedenstellende Haftung der Schichten auf dem Substrat erreichen. Zur Anpassung des Plasmas bzw. des im Plasma fließenden Materialstroms an das zu beschichtende Bauteil im Sinne einer gleichmäßigen Schichtdicke können bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher in der Beschichtungsvorrichtung vorgesehener Permanent- oder Spulenmagneten und/oder zusätzlicher Elektroden entsprechende magnetische und/oder elektrische Felder erzeugt werden. 35

Gemäß weiteren Ausführungsbeispielen der Erfindung kann für die Korrosionsschutzschicht 3 anstelle Nickel auch ein anderes Material verwendet werden, das in der betrachteten Atmosphäre inert ist, wie Au, Cu, Pt, Ru oder Pd. Alternativ zu TiN kann als Material für die Diffusionssperrsicht 2 auch CrN, ZrN, TiCN oder ähnliches verwendet werden. Diese Schichten können ebenfalls durch eines der oben angegebenen Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet werden. 45

Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung kann auf dem Substrat eine einzige dünne Schicht aus einem zugleich korrosionsbeständigen und nichtrostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrsicht mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 5 µm aus TiN, CrN, TiNi oder ähnlichem ausgebildet werden. Auch diese Schicht wird durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet. 50

Sowohl die in Verbindung mit einer separaten Korrosionsschutzschicht 3 vorgesehene Diffusionssperrsicht 2 als auch die einzige dünne Korrosionsschutz- und Diffusionssperrsicht können gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel auch durch Chromoxid gebildet werden. Diese Chromoxidschicht kann durch Glühen eines aus chromhaltigem Edelstahl bestehenden Substrats in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 800 bis 1.000°C erzeugt werden. Der Sauerstoffgehalt wird dabei auf einen geeigneten Wert eingestellt. Wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Chroms entsteht beim Glühen vornehmlich dichtes Chromoxid, welches eine hervorragende Sperrsicht bildet. Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung wird ein mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehenes 60

stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, wie ein Anodenstromkollektor oder eine Bipolarplatte geschaffen, bei dem auf einem aus Edelstahl bestehenden Substrat 1 eine Diffusionssperrsicht 2 aus TiN mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 3 µm ausgebildet ist. Auf der Diffusionssperrsicht 2 ist eine Korrosionsschutzschicht 3 aus Nickel mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm aufgebracht. Die Schichten sind durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet, wie Sputtern, ein Arc-Verfahren, Bedampfen, Ion-Plating, CVD oder ein ähnliches Verfahren. Um eine dichte, gut haftende Schicht zu erreichen, wird das Aufbringen bevorzugt bei hohen Substrattemperaturen, etwa 400°C bis 700°C durchgeführt. Jedoch auch bei einer Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung lässt sich bereits eine zufriedenstellende Haftung der Schichten auf dem Substrat erreichen. Zur Anpassung des Plasmas bzw. des im Plasma fließenden Materialstroms an das zu beschichtende Bauteil im Sinne einer gleichmäßigen Schichtdicke können bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher, in der Beschichtungsvorrichtung vorgesehener Permanent- oder Spulenmagneten und/oder zusätzlicher Elektrodenentsprechende magnetische und/oder elektrische Felder erzeugt werden. 20

Für die Diffusionssperrsicht 2 kann alternativ zu TiN auch CrN, ZrN, TiNi oder TiCN verwendet werden. Weiterhin kann die Diffusionssperrsicht 2 auch durch Chromoxid gebildet sein, das durch Glühen des chromhaltigen Edelstahlblechs in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 800 bis 1.000°C durchgeführt wird. 30

Anstelle von Nickel können für die Korrosionsschutzschicht auch Au, Cu, Pt, Ru oder Pd verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, bei dem die Korrosionsschutzbeschichtung auf einem Substrat ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nichtdiffundierenden Materials als Diffusionssperrsicht (2) gebildet wird, und daß auf der Diffusionssperrsicht (2) eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) in einer Dicke von 0,2 µm bis 10 µm gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) in einer Dicke von 0,5 µm bis 5 µm gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrsicht (2) in einer Dicke von 0,2 µm bis 6 µm gebildet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrsicht (2) in einer Dicke von 0,5 µm bis 3 µm gebildet wird.
6. Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen, nichtrostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrsicht (3) in einer Dicke von 0,2 µm bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 5 µm gebildet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosions-

schutzschicht (3) und/oder die Diffusionssperrschicht (2) durch ein Dünnschichtverfahren gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) und/oder die Diffusionssperrschicht (2) durch Sputtern, ein Arc-Versfahren (Arc-Verdampfen, Arc-Bonding-Sputtering), Bedampfen, Ion-Plating oder ein CVD-Versfahren gebildet wird. 5

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei erhöhter Substrattemperatur erfolgt. 10

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei 200°C bis 900°C erfolgt. 15

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei 400°C bis 700°C erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung erfolgt. 20

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher Permanent- oder Spulenmagnete bzw. zusätzlicher Elektroden magnetische und/oder elektrische Felder zur Anpassung des Plasmas an das zu beschichtende Bauteil erzeugt werden. 25

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (1) aus einem hochlegierten nichtrostenden Stahl besteht. 30

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Nickel gebildet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Au, Cu, Pt, Ru oder Pd gebildet wird. 35

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die einzige Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) aus TiN oder CrN gebildet wird. 40

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus TiN gebildet wird. 45

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus CrN, ZrN, TiNi oder TiCN gebildet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) oder die einzige Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) aus Chromoxid gebildet wird. 50

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht durch Glühen des Substrats, das aus chromhaltigem nichtrostendem Stahl besteht, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gebildet wird. 55

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Glühen bei 800°C bis 1.000°C erfolgt. 60

23. Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, wobei die Korrosionsschutzbeschichtung auf einem Substrat ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nicht diffundierenden 65

Materials als Diffusionssperrschicht (2) und auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) vorgesehen ist.

24. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,2 µm bis 10 µm hat.

25. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,5 µm bis 5 µm hat.

26. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 23, 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,2 µm bis 6 µm hat.

27. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 23, 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,2 µm bis 3 µm hat.

28. Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, wobei die Korrosionsschutzbeschichtung auf einem Substrat ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen nicht rostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,2 µm bis 5 µm vorgesehen ist.

29. Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (1) aus einem hochlegierten nichtrostenden Stahl besteht.

30. Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Nickel besteht.

31. Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Au, Cu, Pt, Ru oder Pd besteht.

32. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die einzige Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) aus TiN oder CrN besteht.

33. Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die einzige Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) aus Chromoxid besteht.

34. Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27 oder 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus TiN besteht.

35. Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27 oder 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus CrN, ZrN, TiNi oder TiCN oder aus Chromoxid besteht.

36. Stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, insbesondere Anodenstromkollektor oder Bipolarplatte, mit einem Substrat (1) aus nichtrostendem Stahl und einer auf dem Substrat vorgesehenen Korrosionsschutzbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nicht diffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht (2) und auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht eines

korrosionsbeständigen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) vorgesehen ist.

37. Stromführendes Bauteil nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,2 bis 10 µm hat.

38. Stromführendes Bauteil nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,5 bis 5 µm hat.

39. Stromführendes Bauteil nach Anspruch 36, 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,2 bis 6 µm hat.

40. Stromführendes Bauteil nach Anspruch 36, 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,5 bis 3 µm hat.

41. Stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, insbesondere Anodenstromkollektor oder Bipolarplatte, mit einem Substrat (1) aus Edelstahl und einer auf dem Substrat vorgesehenen Korrosionsschutzbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen, nichtrostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm vorgesehen ist.

42. Stromführendes Bauteil nach einem der Ansprüche 36 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Nickel besteht.

43. Stromführendes Bauteil nach einem der Ansprüche 36 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Au, Cu, Pt, Ru oder Pd besteht.

44. Stromführendes Bauteil nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die einzige Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) aus TiN, CrN oder aus Chromoxid besteht.

45. Stromführendes Bauteil nach einem der Ansprüche 36 bis 40, 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus TiN besteht.

46. Stromführendes Bauteil nach einem der Ansprüche 36 bis 40, 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus CrN, ZrN, TiNi oder TiCN oder aus Chromoxid besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

